

## ЛИТЕРАТУРА

1. Арсламбеков А.В., Сафаров А.С. // Микроэлектроника, М. 1980. Т.9. Вып.1. С. 54–60.
2. Сафаров А.С., Арсламбеков В.А. Механизм образования оксида кремния как функции концентрации примесей // Микроэлектроника. 1997. Т.26. Вып.1. С. 71–72.
3. Арсламбеков В.А. // Сб. “Проблемы физической химии поверхности полупроводников” / Под ред. чл. кор. АН СССР А.В. Ржанова. Новосибирск, 1978. С.107.

Поступила 29.04.03

### Summary

The data on interaction of silicon surface with dry oxygen are reported. The mathematical equation for the description of oxidation kinetics of silicon surface in the dry oxygen taking into account desorption of particles on the silicon surface is proposed.

М.К. Бахадирханов\*, Ш.Б. Ибрагимов\*, И.Р. Камолов\*\*

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Au-n-InP СТРУКТУР

*\*Государственный технический университет им. Абу Райхана Беруни,  
ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 700095, Узбекистан*

*\*\*Навоийский государственный горный институт*

Технология изготовления полупроводниковых приборов (металл–полупроводник, металл–окисел–полупроводник, полевых транзисторов с затвором Шоттки и др.) базируется на трех основных операциях: химическом травлении, фотолитографии и металлизации. Операция фотолитографии и режим ее проведения практически не зависят от особенностей полупроводника. В то же время химическое травление и режимы формирования металлических покрытий в значительной степени определяются физико-химическими свойствами самого полупроводника.

Анализируя приведенные ранее результаты исследований и данные других авторов, можно заключить, что характеристики контактов М-InP зависят от физико-химических свойств поверхности InP, которые в значительной степени определяются режимами ее предварительной обработки, влияющими на стехиометрию поверхности, толщину и фазовый состав собственных оксидов. Так как химическая обработка относится к способам воздействия, оказывающим наиболее выраженное влияние на состояние поверхности, то очевидно, что правильный выбор режимов ее проведения приобретает особое значение при разработке металлов формирования барьеров Шоттки с воспроизводимыми параметрами.

Влияние химической обработки на параметры барьеров Шоттки М-InP оценивалось по ВАХ и ВФХ контактов Au-n-InP(100) ( $S = 4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ ), сформированных методом термического напыления Au на подложки n-InP ( $N = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) при температуре 403–423 К. В качестве химических реагентов, оказывающих влияние на первоначальное состояние поверхности, использовались растворы, состав которых приведен в табл. 1, 2. Все подложки перед химической обработкой подвергались глубокому химическому травлению в растворе  $\text{Br}_2\text{CHCOOH}$ . После изготовления контакты подвергались искусственному старению путем их выдержки при  $T = 363:373 \text{ К}$  в течение 18 суток.

Влияние химической обработки на состояние поверхности n-InP оценивалось также по интенсивности краевой фотолюминесценции, возбуждаемой с помощью лазера ЛГ-106М ( $\lambda = 0,56 \text{ мкм}$ ) и данных лазерной эллипсометрии, проводимой на эллипсомере ЛЭМ-3М ( $\lambda = 0,632 \text{ мкм}$ ,  $\varphi = 45^\circ$ ).

Таблица 1. Влияние химического травления на толщину СО и уровень загрязнения поверхности InP углеродом

№	Состав травителя	Уровень загрязнения по углероду, отн. ед.		Толщина СО, А	
		исходные	3 ч выд.	исходные	3 ч выд.
1	Cl	1,6	5,6	6,2	7,3
2	Cl:HNO <sub>3</sub> = 1,6	2,0	6,0	5,8	6,2
3	Cl: HNO <sub>3</sub> :CH <sub>3</sub> COOH=1:3:15	3,2	8,0	11,2	10
4	Cl: HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O = 2:1:10	4,2	7,0	8,3	8,0
5	Cl:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :CH <sub>3</sub> COOH = 1:1:3	2,8	6,3	6,6	7,2
6	Cl:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 1:3:2	1,8	6,5	6,8	6,8
7	Cl:H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> = 1:1	3,2	5,2	5,8	5,8
8	SO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O = 3:1:1	1,0	6,0	6,2	6,2
9	Br <sub>2</sub> :CH <sub>3</sub> COOH	2,8	7,3	7,6	8,2

Примечание. Глубина травления 1 мкм. Нормировка по углероду проведена относительно уровня загрязнения поверхности InP после обработки в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 3:1:1. Температура травителя 298 К.

Таблица 2. Влияние предварительной химической обработки на толщину СО и уровень загрязнения поверхности InP углеродом

Состав раствора, используемого для обработки InP	Уровень загрязнения по углероду, отн. ед.		Толщина СО, А		
	исходные	3 ч выд.	исходные	3 ч выд.	24 ч выд.
10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,0	5,7	5,9	5,6	6,4
10% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,7	8,5	5,6	6,4	6,5
10% HCl	1,8	10	5,2	6,3	6,0
10% HF	2,0	13	4,3	7,0	6,6
10% HNO <sub>3</sub>	2,8	9,3	5,3	6,2	6,0
HCl:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1:5	3,6	8,6	10	12	16
HCl:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O = 1:1:10 (T = 25 °C)	3,6	10	6,3	8,0	10
HCl:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O = 1:1:10 (T = 80 °C)	3,7	13	8,0	12	16
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1:5	3,4	10	12	14	14
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O = 3:1:1	1,0	2,8	6,0	6,7	6,3
1% Br:CH <sub>3</sub> COOH	1,4	5,0	7,0	7,3	8,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (T = 70:80 °C)	3,3	6,4	20	26	24
NH <sub>4</sub> OH (T = 79:80 °C)	3,0	7,1	15	17	16
5% KOH	3,7	8,6	16	18	18
5% NaOH:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1:1	3,3	9,3	20	21	22
5% NaOH:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O = 1:1:10	3,9	8,6	18	20	21
NH <sub>4</sub> OH:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1:1	3,4	8,6	18	20	20
NH <sub>4</sub> OH:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O = 1:5:10	3,3	10	16	18	18

Примечание. Уровень загрязнения по углероду нормирован относительно поверхности InP обработки в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 3:1:1. Время обработки 10 мин. Там, где не указана температура обработки, она составляла 398 К.

Основные результаты, полученные в ходе исследований, сведены в табл. 2 (в скобках указаны усредненные значения). На их основе можно заключить следующее:

1. Химическая обработка действительно является важным фактором управления поверхностными свойствами InP, приводящими к изменению практически всех параметров контактов Au-n-InP. Как видно, при варьировании видом химической обработки коэффициент неидеальности ВАХ,  $\Phi_0^{\text{эф}}$  и напряжение пробоя могут изменяться соответственно 1,06 – 1,8, 0,35 – 0,68 эВ и 3–10 В. Причем сре-

ди используемых растворов нет травителей с идентичными последствиями от влияния обработок на параметры контактов, что подтверждает специфичность воздействия на свойства поверхности фосфида индия каждого травителя и объясняет наблюдаемый разброс параметров контактов Au-*n*-InP, полученных разными авторами. Это же делает необходимым и строгое соблюдение при изготовлении приборных структур уже выбранных и апробированных режимов обработки поверхности InP.

На основании анализа ВФХ делаем вывод, что изменение вида химической обработки сопровождается и изменением поверхностной концентрации ионизированных центров.

2. Обработка в растворах на основе неорганических кислот позволяет получить поверхность InP с минимальной толщиной собственного оксида. В нашем случае это проявляется в близости значений  $n$  к 1,7,  $d_{ок} = 0,5 - 0,7$  мкм и малом различии в величинах  $\Phi_0^{эф}$ , определенных по прямым, обратным ВАХ и ВФХ. В то же время растворы на основе щелочей,  $H_2O_2-H_2O$  и  $Br_2-CH_2COOH$  оставляют на поверхности после обработки достаточно толстый собственный оксид InP  $d_{ок} = 1 - 2,5$  нм. В результате у контактов Au-*n*-InP, созданных на поверхности фосфида индия, после такой обработки коэффициент неидеальности ВАХ значительно больше 1,0. Значит, для получения контактов М-*n*-InP с характеристиками, близкими к "идеальным", поверхность InP перед осаждением металла необходимо обрабатывать в кислотных растворах на основе HF, HCl,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ . При этом предпочтение следует отдавать растворам  $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ , дающим минимальный разброс параметров контактов по площади пластины.

Малый разброс параметров при  $n$ , близком к 1,0, имеют и контакты Au-*n*-InP, сформированные на поверхности фосфида индия после обработки в HCl- $H_2O$  и  $H_3PO_4-H_2O$ . Однако в отличие от  $H_2SO_4-H_2O_2-H_2O$  после обработки в HCl- $H_2O$  и  $H_3PO_4-H_2O$  отмечено значительно более резкое падение интенсивности краевой фотолюминесценции химически обработанного фосфида индия при его последующей термообработке при  $T_{отж} = 353:473$  К (см. табл. 2). Это, естественно, может привести к более сильной чувствительности параметров контактов М-*n*-InP, сформированных на поверхности, обработанной HCl- $H_2O$  и  $H_3PO_4-H_2O$ , по сравнению с обработкой в  $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$  к температурным режимам их изготовления.

Что касается разброса параметров контактов Au-*n* InP по площадям пластины при обработке InP в других растворах ( $Br_2-CH_3COOH$ , HF- $H_2O$ ), то, по нашему мнению, основной причиной этого служит как непостоянство толщины СО, так и фазового состава границы раздела, определяющего энергическую структуру поверхностных состояний. Это базируется на наблюдаемом несоответствии между значениями  $n$  и  $\Phi_0^{эф}$  контактов, формируемых в различных точках поверхности, когда рост  $n$  не всегда сопровождается увеличением  $\Phi_0^{эф}$  и, наоборот, контакты с максимальной величиной  $\Phi_0^{эф}$  не всегда имеют завышенные значения  $n$ . Примечательно, что химическая обработка поверхности InP, при которой наблюдается разброс параметров барьеров Шоттки по площади пластины, характеризуется существенно неоднородным распределением физико-химических свойств поверхности фосфида индия и по данным других авторов. Например, в [1] указывается на рост диэлектрической пленки при ее осаждении на поверхность InP, обработанной в HF, а в [2] говорится о заметной невоспроизводимости контролируемых с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии электронных свойств поверхности InP, подвергнутой воздействию растворов, содержащих  $Br_2$  и  $HBr$ .

3. Следует признать, что наличие СО на поверхности InP не всегда сказывается отрицательно. Если проанализировать влияние химической обработки на  $U_{проб}$ , увидим, что барьеры Шоттки с минимальной толщиной СО обладают минимальным  $U_{проб}$ . В то же время появление между металлом и полупроводником СО после обработки поверхности InP в таких растворах, как  $Br_2-CH_3COOH$ ,  $NH_2OH-H_2O$ ,  $H_2O_2-H_2O$ , способствует заметному увеличению  $U_{проб}$ . Отсутствие подобного эффекта в случае обработки поверхности InP в КОН- $H_2$ , также приводящей к образованию СО заметной толщины, можно объяснить особенностью фазового состава образующегося СО, который по данным [3] представляет собой слой, содержащий в основном  $In_2O_3$ , обладающий высокой проводимостью и слабо ограничивающий ток через контакт.

4. При анализе электрических характеристик контактов Au-*n*-InP интересен и тот факт, что барьеры Шоттки, полученные на поверхности, обработанной в щелочной среде ( $pH > 7$ ), обладают более слабой температурной зависимостью  $I_s$ , свидетельствующей о пониженной  $\Phi_0^T$  таких контактов. Действительно, если после обработки в кислотных растворах ( $pH > 5$ )  $\Phi_0^T$  контактов Au-*n*-InP, определенных по зависимости  $\ln I_s/T^2 = f(1/T)$ , составляет 0,34 – 0,44 эВ, то после обработки в щелочном растворе КОН- $H_2O$   $\Phi_0^T$  контактов равны 0,2 – 0,3 В. Если вспомнить, что в системе М-InP  $\Phi_0^T$

определяется энергетической структурой дефектов [4], то это служит еще одним подтверждением вывода, что с помощью химической обработки, путем подбора соответствующего состава травителя можем управлять не только фазовым составом СО, но в определенной степени и энергетической структурой дефектов, влияющих на величину  $\Phi_o^T$ . О том, что это происходит на самом деле, можно судить и по изменению интенсивности краевой фотолюминесценции, которая согласно [5] очень чувствительна к скорости поверхностной рекомбинации, определяемой плотностью поверхностных состояний и их энергетическим положением. Как видно из табл. 2, InP, подвергнутый обработке в щелочной среде, особенно с последующей термообработкой при  $T_{отж} = 353$  К, более чем на порядок величины ниже, чем после обработки InP в кислотном растворе. Наблюдаемое снижение  $\Phi_o^T$  контактов, созданных на поверхности *n*-InP, подвергнутой щелочной обработке, сопровождаемое уменьшением ширины ОПЗ, свидетельствует, что истинный рост скорости поверхностной рекомбинации при обработке InP в щелочной среде относительно кислотной еще выше. Исходя из общих представлений о механизме поверхностной рекомбинации можно предположить, что рост скорости поверхностной рекомбинации при щелочной обработке, связан с ростом плотности поверхностных состояний донорного этапа вблизи или ниже Ед/2InP. При рассмотрении модели поверхностных состояний с непрерывным энергетическим распределением такое изменение  $N_s$  при щелочной обработке находится в хорошем согласии с наблюдаемым сдвигом положения поверхностного уровня Ферми к дну зоны проводимости. Об увеличении  $N_s$  при энергиях  $>E_d/2InP$  можно судить и по данным измерений  $N_s(E_g)$  с помощью ВФХ МДП структур Al *n*-InP, в которых поверхность InP перед осаждением Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> подвергалась обработке в растворе NH<sub>4</sub>OH [5].

Следует отметить, что такой вывод о возможности управления физико-химическими свойствами поверхности, следовательно, и параметрами границы раздела М-InP, не являющимся принципиально новым, полностью соответствует современному представлению о процессах, происходящих на границе раздела твердое – жидкое и находится в прямой взаимосвязи с влиянием pH раствора на окислительно-восстановительные свойства поверхностной группы атомов и концентрацию "ОН" индуцированных состояний.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Weinberg J.* InP Solar cells for use in space. Solar cells. 1990. № 2 – 3. P. 225 – 244.
2. *Griffiths J.E., Schwartz G.P., Sunder W.A., Schonhorn H.* Commentson "thermal oxidation of InP and properties of oxide film" // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 3. P. 1932 – 1833.
3. *Yamaguchi M.* Commentson "Thermal oxidation of InP and popertties of oxide" // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 3. P. 1834–1835.
4. *Стриха В.И., Кильчицкая С.С.* Солнечные элементы на основе контакта металл–полупроводник. С-Петербург, 1991.
5. *Газаков О., Чарыев Я., Оразбердиев А.* Некоторые электрические свойства диодных структур на основе Au-InP // Изв. АН ТССР. Сер. ФТХ и Г. 1985. № 1.

Поступила 18.03.03

#### Summary

The paper reports the results of investigations of chemical processing influence on parameters of Schottky barriers M-InP. The influence was estimated according to CVD and VFD of contacts Au-*n*-InP (100) ( $S = 4,10 - 2 \text{ cm}^2$ ) formed by the method thermal deposition of Au on substrates *n*-InP ( $N = 1018 \text{ cm}^3$ ), 403 – 423 K. It is shown, that chemical processing is the important factor of control of the superficial properties of InP which effect practically on all parameters of contacts Au-*n*-InP. At variation of a kind of chemical processing the factor of non-ideality of CVD,  $\Phi_o^{ph}$  and the voltage of breakdown can change within the limits of 1,06 – 1,8, 0,35 – 0,68 eV and 3 – 10 V, respectively. At the analysis of electric characteristics of contacts Au-*n*-InP it is seen that Schottky barriers received on a surface that was processed in alkaline medium (pH > 7) possess weaker temperature dependence  $I_s$ . This fact testifies about decreased  $\Phi_o^T$  of such contacts.